

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-040588

(43)Date of publication of application : 10.02.1997

(51)Int.Cl. C07C 15/14
B01J 21/12
C07C 6/12
// C07B 61/00

(21)Application number : 07-212727

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 27.07.1995

(72)Inventor : SEKINO MASAFUMI

(54) PRODUCTION OF P-ISOPROPYLBIPHENYL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound in a high purity and in a high yield, capable of suppressing the generation of byproducts, diisopropylbiphenyl, etc., difficult to be separated with a distillation, etc., by isomerizing m- isopropylbiphenyl with the addition of biphenyl.

SOLUTION: This p-isopropylbiphenyl is obtained by adding (B) biphenyl to (A) m-isopropylbiphenyl, performing the isomerization reaction of the component A (e.g. using a solid acid catalyst such as a silica alumina at 240-270° C and in 0.1-0.4hr-1 liquid space velocity), separating the objective compound from the obtained reaction mixture as necessary and recirculating the reaction product without containing the objective compound to the isomerization reaction. The adding amount of the component B is made to be 30-70wt.% based on the component A.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-40588

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 15/14		9546-4H	C 0 7 C 15/14	
B 0 1 J 21/12			B 0 1 J 21/12	X
C 0 7 C 6/12			C 0 7 C 6/12	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平7-212727

(22) 出願日 平成7年(1995)7月27日

(71) 出願人 000004123

日本鋼管株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 関野 雅史

東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日

本鋼管株式会社内

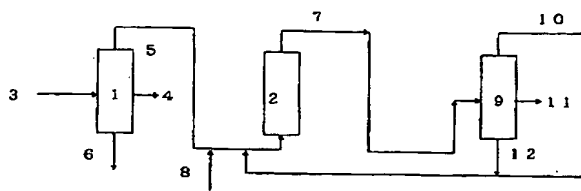
(74) 代理人 弁理士 潮谷 奈津夫

(54) 【発明の名称】 p-イソプロピルビフェニルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ジイソプロピルビフェニルAの生成を抑制して、高い純度のp-イソプロピルビフェニル (p-I P B P) を高い収率で得る。

【解決手段】 m-イソプロピルビフェニルにビフェニルを添加して異性化反応を行うことによってp-イソプロピルビフェニル (p-I P B P) を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 m-イソプロピルビフェニルからp-イソプロピルビフェニルを製造するための方法において、m-イソプロピルビフェニルにビフェニルを添加して異性化反応を行うことを特徴とする、p-イソプロピルビフェニルの製造方法。

【請求項2】 触媒として固体酸触媒を使用し、そして、240～270℃の範囲内の反応温度、および、0.1～0.4 hr⁻¹の範囲内の液空間速度で前記異性化反応を行うことを特徴とする、請求項1に記載のp-イソプロピルビフェニルの製造方法。

【請求項3】 前記異性化反応を行う異性化工程と、そして、前記異性化反応によって生成した前記p-イソプロピルビフェニルを、p-イソプロピルビフェニル以外の生成物から分離するための分離工程とからなっており、そして、前記分離工程によって分離された前記p-イソプロピルビフェニル以外の生成物を、前記異性化工程に戻して、前記異性化工程以下の工程を繰り返すことを特徴とする、請求項1または2に記載のp-イソプロピルビフェニルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、p-イソプロピルビフェニルの製造方法、特に、副生成物としてのm-イソプロピルビフェニルを異性化することによって、純度の高いp-イソプロピルビフェニルを製造するための方法に関する。

【0002】

【従来の技術】p-イソプロピルビフェニル（以下、p-IPBPという）は、感圧紙用溶剤または液晶用の光学活性体原料として使用される。特開昭56-156222には、ビフェニルに対して、0.5～10 wt.%のシリカ-アルミナ触媒またはゼオライト触媒もしくは両者の混合触媒の存在下に、180℃以上の温度で、ビフェニル1モルに対して0.5～5モルの低級オレフィンと接触させることを特徴とする、ビフェニルのイソプロピル化によってp-IPBPを製造する方法（以下、先行技術1という）が開示されている。

【0003】特開平1-190639には、ビフェニルと、そして、プロピレン、イソプロピルアルコールおよびイソプロピルベンゼン類から選択された1種または2種以上の混合物とを、細孔径が7Åのゼオライト触媒の存在下に反応させることを特徴とする、p-IPBPを製造する方法（以下、先行技術2という）が開示されている。更に、市販されているm-IPBPおよびp-IPBP混合物から、蒸留によってp-IPBPを分離して、p-IPBPを製造する方法（以下、先行技術3という）が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】先行技術1および2に

よって、p-IPBPを製造するときには、m-イソプロピルビフェニル（以下、m-IPBPという）が副生する。先行技術1から3の何れの場合においても、m-IPBPおよびp-IPBP混合物からp-IPBPを分離した残りのm-IPBPを、固体酸触媒と接触反応させると、m-IPBPの異性化およびそれと併発する不均化反応によって、p-IPBP、ビフェニルおよびジイソプロピルビフェニル等が生成する。特に、ジイソプロピルビフェニルの異性体の一つであって、p-IPBPと似た蒸留挙動を有しているために、p-IPBPから分離することが困難であるジイソプロピルビフェニル（以下、ジイソプロピルビフェニルAという）が生成し、蒸留工程において分離されず、p-IPBP中にジイソプロピルビフェニルAが残存して、p-IPBPの純度が十分に上がらない。

【0005】従って、この発明の目的は、蒸留によって分離することが困難であるジイソプロピルビフェニルAの生成を抑制して、高純度のp-IPBPを製造するための方法を提供することにある。

20 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述した問題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、下記の知見を得た。即ち、m-IPBPを異性化するとき、ビフェニルを添加すると、上述した不均化反応によるジイソプロピルビフェニルAの生成が抑制されることが判明した。

【0007】本発明は上記知見に基づいてなされたものであって、m-イソプロピルビフェニルからp-IPBPを製造するための方法において、m-イソプロピルビフェニルにビフェニルを添加して異性化反応を行うことを特徴とするものである。

【0008】更に、上記製造方法において、触媒として固体酸触媒を使用し、そして、240～270℃の範囲内の反応温度、および、0.1～0.4 hr⁻¹の範囲内の液空間速度で前記異性化反応を行うことを特徴とするものである。

【0009】更に、上記何れかの製造方法において、前記異性化反応を行う異性化工程と、そして、前記異性化反応によって生成した前記p-IPBPを、p-IPBP以外の油から分離するための分離工程とからなっており、そして、前記分離工程によって分離された前記p-IPBP以外の油を、前記異性化工程に戻して、前記異性化工程以下の工程を繰り返すことを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明は、純度の高いp-IPBPを製造するための方法に関するものである。本発明の方法は、ビフェニルを添加して異性化反応を行うための異性化工程からなっている。更に、本発明の方法は、ビフェニルを添加して異性化反応を行うための異性化工程

3

および p-IPBP をその他と分離するための分離工程からなっており、分離工程において分離された p-IPBP 以外の生成物は、異性化工程に戻されて、異性化工程以下の工程を繰り返す。

【0011】異性化工程において、m-IPBP を異性化するとき、30~70 wt.% の範囲内の量のビフェニルを添加すると、上述した不均化反応によるジイソプロピルビフェニル A の生成が抑制される。ビフェニルの添加量が 30 wt.% 未満では、所望の効果を達成することができない。一方、ビフェニルの添加量が 70 wt.% を超

えると、異性化反応に関与しないビフェニルが増大して、分離工程が複雑になり、コストが増大する。

【0012】異性化工程において使用される触媒は、固体酸触媒であり、そして、固体酸触媒として、シリカアルミナ、ゼオライト、タングストケイ酸、固体燐酸、γ-アルミナ等がある。

【0013】異性化工程における、異性化反応の反応温度は 240~270℃ の範囲内が望ましい。240℃ 未満の反応温度では、反応に時間がかかり過ぎる。一方、270℃ を超える反応温度では、副生ガスが発生し、生成油が着色するので好ましくない。異性化反応の反応時間は 2.5 時間以上が望ましい。反応時間が 2.5 時間未満では所望の効果を達成することができない。異性化反応が平衡に達したあとは、反応時間を過度に長くしても無意味である。異性化反応における、液空間速度は 0.1~0.4 hr⁻¹ の範囲内が望ましい。液空間速度が 0.1 hr⁻¹ 未満では、処理量が少なく、液空間速度が 0.4 hr⁻¹ を超えると、異性化反応が十分に行なわれないという問題が生じる。

【0014】本発明の方法の概要を図 1 および図 2 に示す。図 1 はこの発明の実施態様の 1 つを示す。図 1 において、1 は蒸留塔、2 はアルキル化反応器、3 は m-IPBP および p-IPBP 混合物、4 は p-IPBP、5 は m-IPBP、6 はジイソプロピルビフェニル等、7 は異性化反応生成物、8 はビフェニルを示す。図 1 に示すように、m-IPBP および p-IPBP 混合物 3 を蒸留塔 1 において蒸留して、m-IPBP 5、p-IPBP 4 およびジイソプロピルビフェニル等 6 をそれぞれ分離し、次いで、アルキル化反応器 2 において、分離

4

された原料としての m-IPBP 5 にビフェニル 8 を添加して、m-IPBP 5 を異性化し、そして、異性化反応生成物 7 を得る。

【0015】図 2 はこの発明の別の実施態様を示す。図 2 において、1 は蒸留塔、2 はアルキル化反応器、3 は m-IPBP および p-IPBP 混合物、4 は p-IPBP、5 は m-IPBP、6 はジイソプロピルビフェニル等、7 は異性化反応生成物、8 はビフェニル、9 は蒸留塔、10 はビフェニルおよび m-IPBP、11 は p-IPBP、12 はジイソプロピルビフェニルを示す。図 2 に示すように、蒸留塔 1 次いでアルキル化反応器 2 において、図 1 に示すと同様に処理された異性化反応生成物 7 は、更に、蒸留塔 9 において、蒸留して p-IPBP 11 を分離するとともに、残りのビフェニルおよび m-IPBP 10、ならびに、ジイソプロピルビフェニル 12 を再びアルキル化反応器 2 に戻して上述した異性化工程以下の工程を繰り返し、p-IPBP 11 の収量を高める。

【0016】本発明の方法を実施例により更に詳細に説明する。

【0017】

【実施例】図 1 に示す装置を用いて、本発明の方法によって、ビフェニルを添加して異性化反応を行う実施例 1-4 を行い、そして、図 1 に示す装置において、ビフェニルを添加することなく異性化反応を行う比較例 1-4 を行った。更に、図 2 に示す装置を用いて、再度ビフェニルを添加して異性化反応を行う本発明の方法によって、実施例 5 を行った。

【0018】比較例 1：原料として、m-IPBP を主成分とする表 1 に示す組成物を、シリカアルミナ触媒とともに、20 cc のステンレス製反応管に充填し、そして、270℃ の反応温度、0.2 hr⁻¹ の液空間速度 (LHSV) で異性化反応を行った。その結果を表 1 に併せて示す。なお、表 1-9 において、ジイソプロピルビフェニル A は、その他ジイソプロピルビフェニル計の中に含まれるジイソプロピルビフェニル A の割合を示す。

【0019】

【表 1】

(wt.%)

成分名	組成物	反応生成物
ビフェニル	0.0	26.0
m-IPBP	95.5	31.2
p-IPBP	1.1	14.1
その他ジイソプロピルビフェニル計	3.4	28.7
ジイソプロピルビフェニルA	0.0	0.61

【0020】表1から明らかなように、原料としての組成物から14.1%のp-IPBPが得られた。しかしながら、蒸留によってp-IPBPから分離することが困難なジイソプロピルビフェニルAが0.61%副生した。

【0021】比較例2：原料として、m-IPBPを主成分とする表2に示す組成物を、シリカアルミナ触媒と*

*とともに、20ccのステンレス製反応管に充填し、そして、270℃の反応温度、0.4hr⁻¹の液空間速度(LHSV)で異性化反応を行った。その結果を表2に併せて示す。

【0022】

【表2】

(wt.%)

成分名	組成物	反応生成物
ビフェニル	0.0	21.5
m-IPBP	95.5	37.3
p-IPBP	1.1	13.5
その他ジイソプロピルビフェニル計	3.4	27.7
ジイソプロピルビフェニルA	0.0	0.67

【0023】表2から明らかなように、原料としての組成物から13.5%のp-IPBPが得られた。しかしながら、蒸留によってp-IPBPから分離することが困難なジイソプロピルビフェニルAが0.67%副生した。

【0024】比較例3：原料として、m-IPBPを主成分とする表3に示す組成物を、シリカアルミナ触媒と

ともに、20ccのステンレス製反応管に充填し、そして、240℃の反応温度、0.2hr⁻¹の液空間速度(LHSV)で異性化反応を行った。その結果を表3に併せて示す。

【0025】

【表3】

(wt.%)

成分名	組成物	反応生成物
ビフェニル	0.0	14.4
m-IPBP	95.5	54.0
p-IPBP	1.1	11.0
その他ジイソプロピルビフェニル計	3.4	20.6
ジイソプロピルビフェニルA	0.0	0.60

【0026】表3から明らかなように、原料としての組成物から11.0%のp-IPBPが得られた。しかしながら、蒸留によってp-IPBPから分離することが困難なジイソプロピルビフェニルAが0.60%副生した。

【0027】比較例4：原料として、m-IPBPを主成分とする表4に示す組成物を、シリカアルミナ触媒と*

*とともに、20ccのステンレス製反応管に充填し、そして、240℃の反応温度、0.4hr⁻¹の液空間速度(LHSV)で異性化反応を行った。その結果を表4に併せて示す。

【0028】

【表4】

(wt.%)

成分名	組成物	反応生成物
ビフェニル	0.0	9.9
m-IPBP	95.5	66.0
p-IPBP	1.1	8.5
その他ジイソプロピルビフェニル計	3.4	15.6
ジイソプロピルビフェニルA	0.0	0.60

【0029】表4から明らかなように、原料としての組成物から8.5%のp-IPBPが得られた。しかしながら、蒸留によってp-IPBPから分離することが困難なジイソプロピルビフェニルAが0.60%副生した。

【0030】実施例1：原料として、m-IPBPを主成分とし、ビフェニルを含む表5に示す組成物を、シリ

カアルミナ触媒とともに、20ccのステンレス製反応管に充填し、そして、270℃の反応温度、0.2hr⁻¹の液空間速度(LHSV)で異性化反応を行った。その結果を表5に併せて示す。

40 【0031】

【表5】

(wt.%)

成分名	組成物	反応生成物
ビフェニル	29.9	41.4
m-IPBP	65.9	29.1
p-IPBP	3.1	13.6
その他ジイソプロピルビフェニル計	1.1	15.9
ジイソプロピルビフェニルA	0.0	0.31

【0032】表5から明らかなように、原料としての組成物から13.6%のp-IPBPが得られた。一方、蒸留によってp-IPBPから分離することが困難なジイソプロピルビフェニルAの副生は0.31%であり、同一反応条件で異性化反応を行った比較例1に比べて、少ない。

【0033】実施例2：原料として、m-IPBPを主*

*成分とし、ビフェニルを含む表6に示す組成物を、シリカアルミナ触媒とともに、20ccのステンレス製反応管に充填し、そして、270℃の反応温度、0.4hr⁻¹の液空間速度(LHSV)で異性化反応を行った。その結果を表6に併せて示す。

20 【0034】

【表6】

(wt.%)

成分名	組成物	反応生成物
ビフェニル	29.9	41.0
m-IPBP	65.9	30.6
p-IPBP	3.1	13.4
その他ジイソプロピルビフェニル計	1.1	15.0
ジイソプロピルビフェニルA	0.0	0.34

【0035】表6から明らかなように、原料としての組成物から13.4%のp-IPBPが得られた。一方、蒸留によってp-IPBPから分離することが困難なジイソプロピルビフェニルAの副生は0.34%であり、同一反応条件で異性化反応を行った比較例2に比べて、

【0036】実施例3：原料として、m-IPBPを主

成分とし、ビフェニルを含む表7に示す組成物を、シリカアルミナ触媒とともに、20ccのステンレス製反応管に充填し、そして、240℃の反応温度、0.2hr⁻¹の液空間速度(LHSV)で異性化反応を行った。その結果を表7に併せて示す。

40 【0037】

【表7】

(wt.%)

成分名	組成物	反応生成物
ビフェニル	29.9	36.9
m-IPBP	65.9	41.2
p-IPBP	3.1	11.3
その他ジイソプロピルビフェニル計	1.1	10.6
ジイソプロピルビフェニルA	0.0	0.27

【0038】表7から明らかなように、原料としての組成物から11.3%のp-IPBPが得られた。一方、蒸留によってp-IPBPから分離することが困難なジイソプロピルビフェニルAの副生は0.27%であり、同一反応条件で異性化反応を行った比較例3に比べて、少ない。

【0039】実施例4：原料として、m-IPBPを主*

*成分とし、ビフェニルを含む表8に示す組成物を、シリカアルミナ触媒とともに、20ccのステンレス製反応管に充填し、そして、240℃の反応温度、0.4hr⁻¹の液空間速度(LHSV)で異性化反応を行った。その結果を表8に併せて示す。

20 【0040】

【表8】

(wt.%)

成分名	組成物	反応生成物
ビフェニル	29.9	34.9
m-IPBP	65.9	44.2
p-IPBP	3.1	10.7
その他ジイソプロピルビフェニル計	1.1	10.2
ジイソプロピルビフェニルA	0.0	0.27

【0041】表8から明らかなように、原料としての組成物から10.7%のp-IPBPが得られた。一方、蒸留によってp-IPBPから分離することが困難なジイソプロピルビフェニルAの副生は0.27%であり、同一反応条件で異性化反応を行った比較例4に比べて、

【0042】実施例5：図2に示すように、実施例1における異性化後の反応生成物からp-IPBPを分離し

て得られた組成物に、再度ビフェニルを添加した表9に示す組成物を、シリカアルミナ触媒とともに、20ccのステンレス製反応管に充填し、そして、270℃の反応温度、0.2hr⁻¹の液空間速度(LHSV)で再度異性化反応を行った。その結果を表9に併せて示す。

40 【0043】

【表9】

(wt.%)

13

14

成分名	組成物	反応生成物
ビフェニル	47.9	41.8
m-IPBP	32.0	29.2
p-IPBP	1.7	13.4
その他ジイソプロピルビフェニル計	18.4	15.6
ジイソプロピルビフェニルA	0.34	0.33

【0044】表9から明らかなように、実施例1における異性化後の、p-IPBP以外の反応生成物にビフェニルを添加して、再度異性化反応を行って得た反応生成物から更に13.4%のp-IPBPが得られた。ジイソプロピルビフェニルAは、0.34から0.33に低減した。これは引き続き、ジイソプロピルビフェニルAの生成が抑制されていることを示している。更に、表5および表9から明らかなように、表9の反応生成物は、実質的に実施例1の反応生成物と概ね同一組成からなっており、これによって、図2に示すリサイクルプロセスが可能であることが示されている。

【0045】上述したビフェニルを添加しない原料で異性化反応を行った比較例1-4と、ビフェニルを添加した原料で異性化反応を行った実施例1-4の結果を図3に示す。図3において、反応生成物中のp-IPBPの割合をp-IPBP収率として横軸に、そして、反応生成物中のジイソプロピルビフェニルAの割合を縦軸に、それぞれ示す。図3から明らかなように、ビフェニルを添加した原料で異性化反応を行った実施例1-4におけるジイソプロピルビフェニルAの生成量は、ビフェニルを添加しない原料で異性化反応を行った比較例1-4のその約2分の1であることがわかる。

【0046】比較例1-4において得られたp-IPBPの純度は、97.4%であり、そして、得られたp-IPBPには、ジイソプロピルビフェニルAが、1.9%含有されていた。実施例5において得られたp-IPBPの純度は、98.4%であり、そして、得られたp-IPBPには、ジイソプロピルビフェニルAが、0.9%含有されていた。従って、本発明によると、ジイソプロピルビフェニルAの生成が比較例に対して、約1%

低減でき、純度の高いp-IPBPが得られた。

【0047】

【発明の効果】本発明の方法によると、m-IPBPおよびp-IPBP混合物を蒸留してm-IPBPを分離し、そして、分離されたm-IPBPを異性化するとき、ビフェニルを添加することによって、ジイソプロピルビフェニル（特に、ジイソプロピルビフェニルA）等の生成を抑制することができ、更に、p-IPBP以外の異性化反応生成物を再度異性化工程に戻すことによって、高い純度のp-IPBPの収量を著しく向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の方法の実施態様の1つを示す図である。

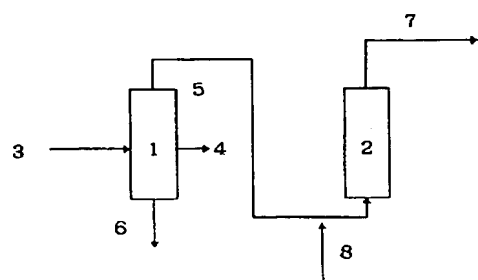
【図2】本発明の方法の別の実施態様を示す図である。

【図3】p-IPBPとジイソプロピルビフェニルAとの間の関係を示す図である。

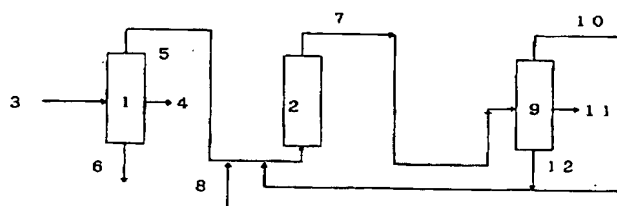
【符号の説明】

- 1 蒸留塔
- 2 アルキル化反応器
- 3 m-IPBPおよびp-IPBP混合物
- 4 p-IPBP
- 5 m-IPBP
- 6 ジイソプロピルビフェニル等
- 7 異性化反応生成物
- 8 ビフェニル
- 9 蒸留塔
- 10 ビフェニルおよびm-IPBP
- 11 p-IPBP
- 12 ジイソプロピルビフェニル

【図 1】



【図 2】



【図 3】

